

P) 199 22 580.7



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 41 19 346 A 1

⑤1 Int. Cl. 5:  
G 01 N 21/61

②1 Aktenzeichen: P 41 19 346.6  
②2 Anmeld tag: 12. 6. 91  
④3 Offenlegungstag: 17. 12. 92

Corresp. US 5,334,536

DE 41 19 346 A 1

⑦1 Anmelder:  
Nonnenmacher, Klaus, Dipl.-Ing. Dipl.-Chem.-Ing.,  
7400 Tübingen, DE

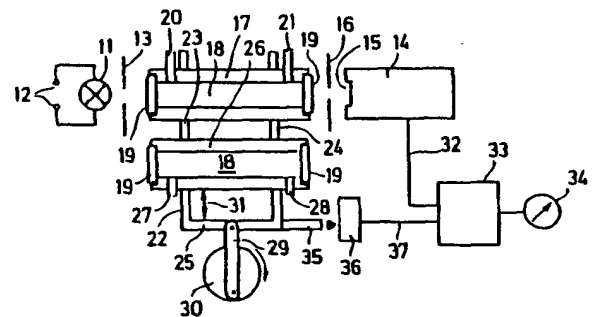
⑦4 Vertreter:  
Ruff, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Beier, J., Dipl.-Ing.;  
Schöndorf, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 7000  
Stuttgart

⑦2 Erfinder:  
gleich Anmelder

*Quellzellen - kontinuierlich*  
*→ Nicht gepulst*

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Gaskonzentration

⑤7 Bei dem Verfahren zur Messung der Konzentration von Gasen wird die Strahlungsabsorption des zu untersuchenden Gases in dem Medium mit Hilfe einer Messung und einer Referenzmessung bestimmt. Dabei wird das Medium mit dem Gas kontinuierlich durch eine Meßküvette (17) hindurchgeführt, während das Referenzmedium, das das zu messende Gas nicht enthält, kontinuierlich durch eine Referenzküvette (26) hindurchgeführt wird. Beide Küvetten (17, 26) werden abwechselnd in den Strahlengang zwischen einer Lampe (11) und einem Photoempfänger (14) gebracht. Die Meßergebnisse der Absorptionsmessung in der Meßküvette (17) und der Referenzküvette (26) werden durcheinander dividiert. Bei der Messung der Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit wird die Flüssigkeit durch einen Austauschkörper hindurchgeleitet, durch den im Gegenstrom ein Gas geführt wird, wobei ein Austausch des zu untersuchenden Gases stattfindet. Anschließend wird die Konzentration des Gases im Gas gemessen und daraus die Konzentration des Gases in der Flüssigkeit berechnet. Um ein kontinuierliches Arbeiten des Austauschkörpers zu gewährleisten, wird eine Füllkörpersäule verwendet, die eine Druckausgleichsleitung aufweist. Dadurch wird ein Fluten der Füllkörpersäule verhindert.



DE 41 19 346 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Gasen, insbesondere von Ozon, bei dem mit Hilfe eines Photometers die Strahlungsabsorption des Gases gemessen und mit einer Referenzabsorption verglichen wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Es ist bekannt, die Konzentration von Gasen durch Messung der Absorption einer Strahlung zu bestimmen, wobei die Absorption des jeweiligen Gases im Vergleich mit einem Referenzmedium gemessen wird, das das zu messende Gas nicht enthält. Beispielsweise wird die Absorption von Ozon im UV-Bereich durch Absorption gemessen. Es ist bereits vorgeschlagen worden, in den Strahlengang eines UV-Photometers eine Meßküvette zu bringen, in die mit Hilfe von Ventilen abwechselnd das zu messende Gas oder die zu messende Flüssigkeit mit dem Ozon und das gleiche Medium ohne Ozon gebracht wird. Aus dem Vergleich der beiden Messungen kann dann auf die Konzentration von Ozon geschlossen werden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß bei mechanischen Einrichtungen, nämlich Ventilen, aufgrund der gleichzeitig auftretenden mechanischen und chemischen Belastung durch das ständige Öffnen und Schließen der Ventile und das Angreifen des aggressiven Ozons die Haltbarkeit der Ventile stark vermindert wird. Es hat sich zusätzlich noch herausgestellt, daß die Intensität der als Strahlungsquelle verwendeten Entladungslampen sowohl zeitlich als auch örtlich Schwankungen unterliegt, die bei den hier geforderten Genauigkeiten kein ausreichend genaues Ergebnis zulassen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, das sich äußerst einfach durchführen läßt und auch im kontinuierlichen Betrieb sehr genaue Messungen liefert. Die zur Durchführung des Verfahrens dienende Vorrichtung soll ebenfalls sehr einfach aufgebaut und für den Dauerbetrieb geeignet sein, wobei die gelieferten Ergebnisse sehr genau sein sollen.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung ein Verfahren der eingangs genannten Art vor, bei dem das zu untersuchende Medium und das zur Referenzmessung dienende Medium in je eine Küvette geleitet und die beiden Küvetten abwechselnd in den Strahlengang des Photometers gebracht werden. Dadurch, daß die beiden Küvetten abwechselnd in den gleichen Strahlengang gebracht werden, werden die Einwirkungen der örtlichen Schwankung der Intensität der Strahlungsquelle ausgeschieden. Durch die Verwendung je einer Meßküvette und einer Referenzküvette kann das Verfahren im kontinuierlichen Betrieb angewendet werden, ohne daß aufwendige und störanfällige Ventile nötig sind.

Das Einbringen der Küvetten in den Strahlengang kann sowohl durch eine Bewegung der Küvetten bei feststehender Strahlungsquelle und feststehendem Photoempfänger als auch durch eine Bewegung der Strahlungsquelle und des Photoempfängers bei feststehenden Küvetten vor sich gehen. Es ist natürlich auch möglich, sowohl die Strahlungsquelle als auch die Küvetten zu bewegen.

Zur Herstellung eines geeigneten Referenzmediums schlägt die Erfindung vor, aus dem zu untersuchenden Medium das Gas, dessen Konzentration gemessen werden soll, durch eine chemische Reaktion zu entfernen und dann das von dem Gas befreite Medium als Referenzmedium zu verwenden.

renzmedium zu verwenden.

Zur Durchführung der chemischen Reaktion wird bevorzugt ein Gas, das mit dem entsprechenden Gas eine Reaktion durchführt, über eine Membran zugeleitet. Da bei der Messung sehr niedrige Fließgeschwindigkeiten verwendet werden, muß das zuzuführende Gas ebenfalls mit sehr niedriger Geschwindigkeit eingeleitet werden. Mit Hilfe von Ventilen ist dies praktisch nicht möglich. Jedoch läßt sich unter Verwendung einer Membran eine sehr niedrige Einströmgeschwindigkeit erreichen, die auch durch Konstanthalten des Druckes in engen Grenzen gehalten werden kann.

Wenn das Gas, dessen Konzentration zu bestimmen ist, Ozon ist, schlägt die Erfindung vor, NO als einzuleitendes Gas zu verwenden.

Die Erfindung schlägt weiterhin vor, die Meßwerte der Strahlungsabsorption durcheinander zu dividieren. Durch die üblicherweise verwendete Differenzmethode ergibt sich der Nachteil, daß Einflüsse, wie sie beispielsweise durch weitere absorbierende Komponenten in dem zu untersuchenden Medium, durch Küvettenverschmutzung, organische Substanzen o. dgl. auftreten, zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen. Bei der Quotientenmethode, bei der die Ergebnisse der Absorptionsmessung der Meßküvette und der Referenzküvette durcheinander dividiert werden, wird der Einfluß dieser Größen ausgeschaltet.

Die Erfindung schlägt in Weiterbildung des Verfahrens vor, daß die Küvetten ortsfest gehalten und die Strahlungsquelle bewegt, insbesondere gedreht wird. Dieses Verfahren ist besonders bei höheren Konzentrationen angezeigt.

Es ist jedoch auch möglich, wie die Erfindung weiterhin vorschlägt, daß die Küvetten vorzugsweise quer zur Strahlungsrichtung bewegt werden. Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist mit Vorteil dann anzuwenden, wenn niedrige Konzentrationen vorliegen.

Die Erfindung schlägt ebenfalls eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von Gasen, insbesondere von Ozon, mit einer Strahlungsquelle, mindestens einem Photoempfänger sowie mindestens einer in den Strahlengang bringbaren Küvette vor, bei der erfindungsgemäß eine das Medium mit dem zu bestimmenden Gas enthaltende Meßküvette und eine ein Referenzmedium enthaltende, optisch identisch ausgebildete Referenzküvette abwechselnd in den Strahlengang verlagert sind.

Dadurch, daß sowohl für die Meßküvette als auch die Referenzküvette der gleiche Strahlengang verwendet wird, haben örtliche Schwankungen in der Intensität der Strahlungsquelle keinen Einfluß auf das Meßergebnis. Die zeitlichen Schwankungen der Intensität können dadurch in ihrem Einfluß auf das Meßergebnis beseitigt werden, daß die abwechselnde Verlagerung der beiden Küvetten schneller vor sich geht als die Schwankungen der Lichtintensität, die im Bereich von etwa einer Minute liegt. Die Bewegung der beiden Küvetten relativ gegenüber der Strahlungsquelle kann eine Drehbewegung, eine Schwenkbewegung oder eine Schiebewegung sein.

Zur kontinuierlichen Überwachung der Konzentration eines bestimmten Gases wird in Weiterbildung vorgeschlagen, daß das Gas die Meßküvette kontinuierlich durchströmt.

In Weiterbildung kann mit Vorteil vorgesehen sein, daß stromab der Meßküvette eine Reaktionskammer angeordnet ist, die über eine Leitung mit der Meßküvette

te und der Referenzküvette verbunden ist. Das Medium mit dem zu messenden Gas strömt also erst durch die Meßküvette in die Reaktionskammer und aus dieser durch die Referenzküvette. Die Reaktionskammer enthält einen Einlaß für ein Gas, das mit dem zu messenden Gas eine Reaktion eingeht, die das zu messende Gas beseitigt. Auf diese Weise erhält man auf sehr einfache Methode ein Referenzmedium und sorgt andererseits dafür, daß das Gas, dessen Konzentration zu bestimmen ist und das möglicherweise schädlich ist, ohne zusätzlichen Aufwand auch beseitigt wird.

Zur Ermöglichung einer sehr geringen Einströmgeschwindigkeit des zuzuführenden Gases kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, daß der Einlaß durch eine Membran von der Reaktionskammer getrennt ist. Auf diese Weise lassen sich sehr geringe und dennoch konstante Einströmgeschwindigkeiten verwirklichen.

Erfindungsgemäß kann in Weiterbildung vorgesehen sein, daß stromab der Reaktionskammer eine Saugpumpe angeordnet ist.

In Weiterbildung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß ein mechanischer Antrieb die beiden Küvetten abwechselnd in den Strahlengang der feststehenden Strahlungsquelle bewegt. Diese Ausgestaltung der Vorrichtung ist insbesondere dann von Vorteil, wenn niedrige Konzentrationen des zu messenden Gases vorliegen.

In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß ein mechanischer Antrieb den Photoempfänger und die Strahlungsquelle quer zu den feststehenden Küvetten bewegt. Dies eignet sich insbesondere bei hohen Konzentrationen des zu untersuchenden Gases.

Es ist ebenfalls möglich, wie die Erfindung weiterhin vorschlägt, daß die Strahlungsquelle rotierend angetrieben ist, wobei während der Rotation die Abstrahlrichtung abwechselnd in Übereinstimmung mit der Küvette und der Referenzküvette gelangt. Dabei können beispielsweise die beiden Küvetten um 180° bzgl. der Rotationsachse der Strahlungsquelle versetzt angeordnet sein, wobei zwei Photoempfänger vorhanden sind. Es ist jedoch auch möglich, daß die Küvetten parallel nebeneinander liegen und die Strahlungsquelle über eine Spiegelanordnung abwechselnd in die beiden Küvetten einstrahlt. Hier können ebenfalls wieder zwei Photoempfänger vorhanden sein. Es ist natürlich auch möglich, den Strahlungsweg im Anschluß an die Küvetten durch Prismen, Spiegel o. dgl. wieder zu vereinigen, so daß nur ein Photoempfänger gebraucht wird.

Um der Auswertelektronik der erfindungsgemäßen Vorrichtung, die die beiden Meßwerte der Küvetten dividiert, genau anzuzeigen, wann sie eine Messung der Meßküvette oder eine Messung der Referenzküvette durchführt, schlägt die Erfindung in Weiterbildung vor, daß eine Positioniereinrichtung zur Steuerung einer dem Photoempfänger zugeordnete Auswerteschaltung vorhanden ist. Diese Positioniereinrichtung gibt beispielsweise immer dann ein Signal ab, wenn die Meßküvette im Strahlengang des Photometers liegt.

Eine besonders günstige Ausführungsform der Erfindung ist dann gegeben, wenn ein mechanisch angetriebener Schieber die beiden Küvetten linear verschiebt.

Das von der Erfindung vorgeschlagene Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung können sowohl zur Messung der Konzentration von Gas in Gas als auch von Gas in Flüssigkeit verwendet werden. In diesem Fall muß zur Bereitstellung des Referenzmediums das zu untersuchende Gas aus der Flüssigkeit selektiv entfernt werden. Dies kann u. U. zu Schwierigkeiten führen. Bei

der Bestimmung von Ozon in Wasser muß beispielsweise das Ozon selektiv entfernt werden, ohne daß dabei die organisch bedingte Extinktion des Wassers verändert wird. Zusätzlich kann die Photometrie noch durch Gasblasenabsorption an den Küvettenfenstern bzw. den Küvettenwänden und durch Schichtbildung gestört werden. Deshalb wird das von der Erfindung vorgeschlagene Verfahren bei der Messung der Konzentration von Gas in Flüssigkeit, insbesondere von Ozon in Wasser, derart durchgeführt, daß das Wasser mit dem Ozon zunächst durch einen Kontaktapparat, nämlich eine sog. Füllkörpersäule, hindurchgeführt wird, die in Gegenrichtung von einem Luftstrom durchströmt wird. Dabei wird ein Teil des im Wasser gelösten Ozons in den Luftstrom übergeführt. Es hat sich gezeigt, daß unter bestimmten Betriebsbedingungen die Konzentration des Gases in Luft proportional zur Konzentration des Gases in der Flüssigkeit ist. Bei Betreiben einer erfindungsgemäßen Vorrichtung in diesem Betriebsbereich kann also eine kontinuierliche Messung der Konzentration von Ozon in Wasser durchgeführt werden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß das Einhalten dieses Betriebsbereiches kritisch ist. Bei leichten Erschütterungen, Stößen, oder bei Unregelmäßigkeiten im Wasserzulauf, kann ein Fluten der Füllkörpersäule auftreten, die diese für das Durchströmen der Luft undurchlässig macht. Falls dies auftritt, muß vom Bedienungspersonal eingegriffen werden, um das Verfahren weiterführen zu können. Um nun die Möglichkeit zu schaffen, das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung auch mit dem Kontaktapparat ohne Beaufsichtigung kontinuierlich weiterzuführen, schlägt die Erfindung eine Füllkörpersäule mit einem oberen Vorratsbehälter für die Flüssigkeit, einem über einen Auslauf aus dem Vorratsbehälter mit diesem verbundenen mittleren Durchmischungsteil, der die Füllkörper und den Luftauslaß enthält, sowie einem unteren Teil mit einem Lufteinlaß und dem Flüssigkeitsauslaß vor, bei dem erfindungsgemäß der Durchmischungsteil über eine Druckausgleichsleitung mit dem Vorratsbehälter verbunden ist. Durch diese Maßnahme wird das Fluten der Füllkörpersäule unmöglich gemacht.

In Weiterbildung ist vorgesehen, daß oberhalb des den Durchmischungsteil mit dem unteren Teil verbindenden Stützbodens ein Hubboden angeordnet ist, auf dem die Füllkörper aufliegen. Auch diese Maßnahme unterstützt das kontinuierliche fehlerfreie Arbeiten.

In weiterer Ausgestaltung ist die Mündung der Druckausgleichsleitung in den Durchmischungsteil oberhalb der Füllkörper und in dem Vorratsbehälter oberhalb des maximalen Flüssigkeitsstandes angeordnet.

Weitere Merkmale, Einzelheiten und Vorzüge der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung sowie anhand der Zeichnung. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 2 bei der Vorrichtung nach der Fig. 1 auftretende Meßsignale;

Fig. 3 eine schematische Ansicht einer zweiten Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 4 eine schematische Aufsicht auf eine dritte Ausführungsform;

Fig. 5 eine stark vereinfachte Darstellung einer weiteren Ausführungsform;

Fig. 6 und 7 eine in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommende Füll-

körpersäule;

**Fig. 8** schematisch eine Möglichkeit zur Bereitstellung eines Referenzgases.

In der Anordnung nach **Fig. 1** ist links die Strahlungsquelle in Form einer Lampe **11** zu sehen, die mit Wechsel- oder Gleichstrom an den Klemmen **12** betrieben wird. Rechts von der Lampe **11** befindet sich eine Blende **13**, die die Strahlungsrichtung der Lampe **11** definiert. In geradliniger Verlängerung ist auf der rechten Seite ein Photoempfänger **14** angeordnet, vor dessen lichtempfindlichen Eingang **15** eine Blende **16** angeordnet ist. Im Strahlengang zwischen der Lampe **11** und dem Photoempfänger **14** befindet sich eine Meßküvette **17**, die eine zylindrische Bohrung **18** aufweist. Die Bohrung **18** ist auf beiden Seiten mit Hilfe eines aus Quarzglas bestehenden Deckels **19** abgeschlossen. Der Deckel **19** besteht in dem dargestellten Beispiel aus Quarzglas, weil dieses Quarzglas für die bei der Messung von Ozon verwendete ultraviolette Strahlung durchlässig ist. Bei Messung in einem anderen Frequenzbereich würde man ein entsprechendes Glas verwenden.

Die Meßküvette **17** besitzt einen Einlaß **20** und einen Auslaß **21**, die an die Schlauchleitungen angeschlossen sind, durch die das zu untersuchende Medium, beispielsweise Luft, mit einem Anteil an Ozon kontinuierlich hindurchströmt.

Die Meßküvette **17** ist auf einem Schlitten **22** montiert, der zwei Arme **23** und **24** aufweist, die an ihrer der Meßküvette **17** abgewandten Seite durch einen Steg **25** miteinander verbunden sind. Parallel zur Meßküvette **17** ist auf dem Schieber **22** eine in optischer Hinsicht identische Referenzküvette **26** befestigt, die ebenfalls zwei Deckel **19** aus Quarzglas sowie eine zylindrische Bohrung **18** aufweist. In die Referenzküvette **26** führt ein Einlaß **27** und ein Auslaß **28** für das Referenzmedium, beispielsweise Luft, aus der das Ozon entfernt wurde. Die Referenzküvette **26** besitzt die gleiche Länge, den gleichen Durchmesser und gleich dicke Deckel **19** wie die Meßküvette **17**.

In der Mitte des Steges **25** ist ein Pleuel **29** angelenkt, dessen anderes Ende im Bereich des Umfangs einer Kurbelscheibe **30** angelenkt ist. Die Kurbelscheibe **30** wird von einem mechanischen Antrieb rotierend angetrieben. Das Drehen der Kurbelscheibe **30** führt zu einer Verschiebung des Schiebers **22** in Richtung des Doppelpfeiles **31**. Die Führung des Schiebers **22** ist aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt. Es ist zu sehen, daß in **Fig. 1** der untere Totpunkt der Bewegung des Schiebers **22** dargestellt ist. Die Länge des Pleuels **29** und die Abmessungen der Kurbelscheibe **30** sind so gewählt, daß in der oberen Totstellung des Schiebers **22** die Referenzküvette **26** genau die Stellung einnimmt, die in **Fig. 1** die Meßküvette **17** einnimmt, d. h. im Strahlengang zwischen der Lampe **11** und dem Photoempfänger **14** liegt.

Der Photoempfänger **14** ist mit Hilfe einer Leitung **32** mit einer Auswertelogik **33** verbunden, die eine Division der Meßergebnisse der Absorption in der Meßküvette **17** und in der Referenzküvette **26** durchführt. An die Auswertelogik **33** ist ein Meßinstrument **34** angeschlossen, das direkt die Konzentration des Gases anzeigt.

Der Steg **25** des Schiebers **22** besitzt einen Ansatz **35**, der mit einer Positioniereinrichtung **36** zusammenwirkt. Dies ist in der Figur nur schematisch dargestellt, die Signale der Positioniereinrichtung sind in der **Fig. 2** im einzelnen dargestellt. In **Fig. 2** stellt die Kurve **I** die Ausgangssignale des Photoempfängers **14** auf der Leitung **32** dar, wenn an den Klemmen **12** der Lampe **11**

Gleichspannung anliegt. Die Abszisse in der **Fig. 2** stellt die Zeit dar, während die jeweiligen Ordinaten beispielsweise Spannungswerte repräsentieren. Es ist anhand des Kurvenzuges **I** zu sehen, daß ausgehend vom Wert Null die Spannung auf der Leitung **32** zunächst ansteigt, nämlich dann, wenn die Referenzküvette **26** in den Strahlengang geschoben wird. Hier erreicht das Ausgangssignal des Photoempfängers **14** ein Maximum **M**. Dieses Maximum bleibt so lange erhalten, wie die Referenzküvette **26** im Strahlengang liegt. Anschließend wird die Referenzküvette wieder aus dem Strahlengang entfernt, im Bereich zwischen den beiden Küvetten sinkt der Ausgangswert des Photoempfängers **14** wieder auf Null. Anschließend gelangt die Meßküvette **17** in den Strahlengang, so daß der Ausgang des Photoempfängers **14** wieder ein relatives Maximum **MM** annimmt. Dieses relative Maximum **MM** stellt gegenüber dem Maximum **M** die Strahlungsabsorption des zu untersuchenden Gases dar, so daß aus der Differenz oder noch besser aus dem Verhältnis von **M** zu **MM** auf die Konzentration des Gases geschlossen werden kann. Aus **Fig. 2** ist zu sehen, daß sich Maxima **M** und relative Maxima **MM** ständig abwechseln, wobei die Frequenz der Maxima durch die Drehgeschwindigkeit der Kurbelscheibe **30** bestimmt ist. Die Auswertelogik **33** in **Fig. 1** bestimmt nun den Quotienten aus einem Maximum **M** und dem jeweils benachbarten relativen Maximum **MM**, woraus auf die Konzentration des zu untersuchenden Gases geschlossen werden kann. Diese Division wird für jedes neue Maximum der Kurve **I** neu bestimmt, so daß die Intensitätsschwankungen der Lampe **11** sich nicht auswirken können, solange nur die Frequenz der Maxima der Kurve **I**, d. h. die Drehbewegung der Kurbelscheibe **30**, größer ist als die Frequenz der Schwankungen, die im Minutenbereich liegt.

Um der Auswerteschaltung **33** anzuzeigen, ob sie auf der Leitung **32** ein Maximum **M** oder ein relatives Maximum **MM** empfängt, wird von der Positioniereinrichtung **36**, auf die der Ansatz **35** einwirkt, ein Signal über die Leitung **37** abgegeben, dessen zeitlicher Verlauf durch die Kurve **II** in **Fig. 2** dargestellt ist. Immer dann, wenn die Referenzküvette **26** in den Strahlengang gelangt, gibt die Positioniereinrichtung **36** ein Signal der Amplitude **1** ab, während sie dann, wenn die Meßküvette im Strahlengang liegt, ein Signal Null abgibt.

Der Kurvenzug **III** in **Fig. 2** stellt die Signale auf der Leitung **32** dar, wenn an den Klemmen **12** der Lampe **11** Wechselspannung anliegt. Dabei stellt die Kurve **I** die einhüllende der Kurve **III** dar.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit Hilfe der Vorrichtung nach **Fig. 1** folgendermaßen ausgeführt. Durch die Küvette **17** strömt das Medium mit dem zu untersuchenden Gas, beispielsweise Luft, mit einem zu messenden Anteil an Ozon. Durch die Referenzküvette **26** strömt die gleiche Luft, aus der jedoch das Ozon selektiv entfernt wurde. Beide Strömungen verlaufen kontinuierlich. Die Kurbelscheibe **30** wird gedreht, so daß abwechselnd die Referenzküvette **26** und die Meßküvette **17** in den Strahlengang gelangen, wobei aus dem Kurvenverlauf **I** oder **III** die Maxima und die relativen Maxima bestimmt und über eine Division miteinander verknüpft werden. Daraus berechnet die Auswerteschaltung **33** dann die jeweilige Konzentration an Ozon in Luft. Das Meßergebnis wird an dem Meßinstrument **34** angezeigt.

In **Fig. 3** ist eine weitere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Hier ist die

Lampe 38 mit einer Hülse 39 umgeben, die ein oder mehrere Öffnungen 40 aufweist. Auf der in Fig. 3 linken Seite der Lampe 38 ist ein Hohlspiegel 41 angeordnet, der die aus der Öffnung 40 der Hülse 39 austretenden Lichtstrahlen in Richtung auf die Küvetten 17 und 26 reflektiert. Auf der jenseitigen Seite der Küvetten 17 und 26 sind zwei Photoempfänger 14, 14' angeordnet, deren Ausgänge mit der Auswertelogik 33 über zwei Leitungen 42 verbunden sind. Die Küvetten 17 und 26 sind aus Gründen der Vereinfachung nur schematisch dargestellt. Im einzelnen entsprechen sie den Küvetten 17, 26 in Fig. 1.

Die Lampe 38 ist drehbar um die gestrichelte Achse 43 ausgebildet, wobei die Drehung in Richtung des Pfeiles 44 erfolgt. Zur Stromübertragung können in an sich bekannter Art Schleifringe o. dgl. vorgesehen sein. Die auf die Lampe 38 aufgebrachte Hülse sorgt dafür, daß nur ein einzelner Strahl bzw. ein Strahlbündel durch die Öffnung 40 austreten kann. Es könnten selbstverständlich auch noch mehrere Öffnungen vorhanden sein. Bei Drehung der Lampe 38 in Richtung des Pfeiles 44 gelangt die Lampe zunächst in die in Fig. 3 dargestellte Stellung, in der der aus der Öffnung 40 austretende ultraviolette Strahl in Richtung des Lichtweges 45 durch die Meßküvette 17 auf den Photoempfänger 14 verläuft. Zu diesem Zeitpunkt erfolgt also eine Absorptionsmessung, die in der Auswertelogik 33 näher bearbeitet wird. Bei Weiterdrehung der Lampe 38 in Richtung des Pfeiles 44 gelangt schließlich die Hülse 40 in eine Stellung, in der der Lichtweg längs der gestrichelten Linie 46 verläuft. Nunmehr tritt das ultraviolette Licht durch die Referenzküvette 26 auf den zweiten Photoempfänger 14, es erfolgt nun die Messung der Absorption ohne das zu untersuchende Gas. In der Auswertelogik 33 wird wieder eine Division der beiden Maximal-Werte durchgeführt und von dem Meßinstrument 34 die Konzentration von Ozon angezeigt.

Bei der in Fig. 3 dargestellten Anordnung könnten auch beispielsweise sich an die Küvetten 17, 26 Prismen oder Spiegel anschließen, die den Strahlengang auf einen einzigen Photoempfänger 14 zusammenführen.

In Fig. 4 ist eine Anordnung gezeigt, in der die Lampe 38 wieder drehend angeordnet ist, wobei diesmal die beiden Küvetten 17, 26 auf einer durch die Drehachse der Lampe 38 gehenden Geraden liegen.

Es ist möglich, die Ausführungsform nach Fig. 4 derart abzuwandeln, daß bei feststehender Lampe 38 die Küvetten um die Lampe 38 rotieren oder verschwenkt werden.

In Fig. 5 ist schematisch das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt, wenn es darum geht, mit hoher Genauigkeit die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit zu messen. Dieses Verfahren wird insbesondere mit Vorteil für die Messung der Konzentration von Ozon in Wasser verwendet. Das das Ozon enthaltende Wasser gelangt über die Einlaßleitung 47 in eine Füllkörpersäule 48, aus der es über die Auslaßleitung 49 wieder austritt. Durch die Füllkörpersäule 48 wird in Gegenrichtung ein Luftstrom geführt, der durch die Einlaßleitung 50 in die Füllkörpersäule eintritt und aus der Auslaßleitung 51 aus ihr herausgeführt wird. In der Auslaßleitung 51 ist in diesem Beispiel eine Pumpe 52 angeordnet. Von der Pumpe 52 wird die Luft in die Meßküvette 17 einer erfindungsgemäßen Vorrichtung geführt, aus der sie dann anschließend wieder austritt. Die durch den Einlaß angesaugte Luft gelangt über eine Abzweigungsleitung 53 in die Referenzküvette 26 der Meßvorrichtung.

Die Füllkörpersäule 48 besteht aus einem oberen Vorratsbehälter 54, aus dem das Wasser durch Öffnungen in den mittleren eigentlichen Durchmischungsteil 55 gelangt. In dem Durchmischungsteil 55 sind die Füllkörper angeordnet.

Der untere Teil 56 der Füllkörpersäule 48 dient dazu, das Wasser wieder aus der Füllkörpersäule zu entfernen bzw. die Luft einzuführen.

Der obere Teil des Durchmischungsteils 55 ist über eine Rückführleitung 57 mit dem Vorratsbehälter 54 verbunden. Einzelheiten der Füllkörpersäule 48 sind in Fig. 6 dargestellt.

Die in Fig. 6 genauer erläuterte Füllkörpersäule besitzt einen Vorratsbehälter 54, der über einen Flansch 58 mit einem ähnlichen Flansch 59 des eigentlichen Durchmischungsteils 55 verbunden ist. Zwischen den beiden Flanschen 58 und 59 ist eine Platte 60 eingelegt, die konzentrisch angeordnet mehrere Öffnungen 61 zum Durchströmen des Wassers aus dem Vorratsbehälter 54 in den Durchmischungsteil 55 besitzt. In der Mittelachse ist eine Leitung 62 angeordnet, die zum Absaugen der mit dem zu untersuchenden Gas angereicherten Luft bestimmt ist. Sie führt zunächst senkrecht nach oben und dann waagrecht nach außen bis zum Auslaß für die Luft. An ihrer Unterseite ist sie mit einem umgekehrten Trichter 63 versehen, der verhindern soll, daß Wasser in die Luftleitung gelangt.

Der eigentliche, dem Stoffaustausch dienende Durchmischungsteil 55 weist an seiner Unterseite einen umlaufenden Flansch 64 auf, mit dessen Hilfe der Durchmischungsteil 55 mit dem unteren Teil 56 an dessen Flansch 65 verschraubt ist. Zwischen die beiden Flansche 64 und 65 ist ein Stützboden 66 eingelegt, der mehrere zum Durchströmen dienende Öffnungen 67 aufweist. Der Stützboden 66 dient als Auflage für die Füllkörper, die in dem Durchmischungsteil 55 bis zur Linie 68 angeordnet und durch die Schraffur angedeutet sind.

Der untere Teil 56 der Füllkörpersäule besitzt ebenfalls wieder einen umlaufenden Flansch 69, an dem ein mit dem Auslaß 49 für das Wasser versehener Boden 70 angeschraubt ist.

Die in Gegenstrom geführte Luft gelangt durch den Einlaß 50 in den unteren Teil 56 der Füllkörpersäule, während sie über den Trichter 63, die Leitung 62 und den Auslaß 51 aus dem Vorratsbehälter ausgesaugt wird. Das Wasser dringt bei 47 in den Vorratsbehälter ein, aus dem es durch die Öffnungen 61 in den Stoffaustauschteil eindringt. Dabei stellt sich in dem Vorratsbehälter 54 aufgrund des Strömungswiderstandes der Öffnungen 61 eine bestimmte Wasserstandshöhe ein, die zur Bestimmung der Durchflußmenge des Wassers benutzt werden kann. Das Wasser dringt durch die Füllkörper des Durchmischungsteiles 55 nach unten, wobei es eine relativ große Oberfläche besitzt. Es tropft dann durch die Öffnungen 67 des Stützbodens 66 in den unteren Teil 56 der Stoffaustauschsäule, von wo aus es über den Auslaß 49 weitergefördert wird.

Der obere Teil des Durchmischungsteiles 55, d. h. der Bereich oberhalb der Linie 68, ist mit Hilfe einer Druckausgleichsleitung 57 mit dem Teil des Vorratsbehälters 54 verbunden, der oberhalb des maximalen Wasserstandes liegt. Sobald sich aufgrund von zu starkem Wasserdurchfluß durch die Füllkörper der Druck oberhalb der Linie 68 stark erniedrigt, da hier ja Luft über 51 abgesaugt wird, wird dieser abgesenkte Druck über die Druckausgleichsleitung 57 auf den Vorratsbehälter 54 übertragen, so daß nunmehr auf die Oberfläche des Wassers im Vorratsbehälter 54 ein geringerer Druck

einwirkt, wodurch sich das Nachströmen des Wassers durch die Öffnungen 61 verlangsamt. Somit ergibt sich hier eine Selbstregelung, so daß ein Fluten der Füllkörpersäule nicht mehr auftreten kann.

Anstelle der Küvetten mit rundem Querschnitt werden bei Bestimmung niedriger Konzentrationen mit Vorteil Küvetten mit rechteckigem, viereckigem, insbesondere quadratischem, oder dreieckigem Querschnitt verwendet.

Die Verwendung des gleichen Strahlengangs für beide Messungen hat den großen Vorteil, daß auch die durch Toleranzen in der Anordnung und Ausbildung des Strahlengangs vorhandenen Abweichungen bei Messung und Referenzmessung identisch sind, so daß ohne Verwendung hochpräziser Teile genaue Ergebnisse möglich sind.

Die Lichtquelle wird vorzugsweise mit Wechselstrom betrieben.

Während die Fig. 6 die Füllkörpersäule und ihren Betrieb schematisch darstellt, zeigt Fig. 7 einen Längsschnitt durch eine Ausführungsform der Füllkörpersäule, wie sie bei der Erfindung verwendet werden kann.

Die Füllkörpersäule besteht, wie bei der Ausführungsform der Fig. 6, aus drei Teilen, nämlich dem oberen Vorratsbehälter 54, dem mittleren Durchmischungsteil 55 und dem unteren Teil 56, der einen Sumpf für das durch die Säule strömende Wasser bildet. An den Grenzstellen besitzen die drei Teile jeweils einen Flansch 58, 59, 64, 65, mit dessen Hilfe die einzelnen Teile miteinander verbunden werden können. Der Vorratsbehälter 54 ist von dem mittleren Durchmischungsteil 55 durch die unter Bezugnahme auf die Fig. 6 bereits erwähnte Platte 60 getrennt. Diese Platte 60, die bei der tatsächlichen Ausführungsform der Fig. 7 etwas dicker ausgebildet ist, enthält sowohl die Öffnungen 61 zum Durchströmen des Wassers als auch den umgekehrten Trichter 63, der über eine radiale Bohrung 72 mit dem Auslaß 51 verbunden ist. Die Druckausgleichsleitung 57 ist ebenfalls durch eine axiale Bohrung 73 gebildet, die parallel zu den Öffnungen 61 verläuft und auf deren oberes Ende ein Rohr 74 aufgesteckt ist. Das obere Ende des Rohres 74 mündet oberhalb des Wasserspiegels im Vorratsbehälter 54.

An der Trennstelle zwischen dem Durchmischungsteil 55 und dem Sumpf 56 ist zwischen die Flansche 64 und 65 eine Ringplatte 75 eingesetzt, die eine dem Innendurchmesser des Durchmischungsteiles 55 entsprechende Öffnung aufweist. An der Ringplatte 75 ist als Stützkörper 76 für die Füllkörper 77 ein Kegel aus Drahtgeflecht angeordnet. Der Kegel 78 besitzt ausreichende Festigkeit, um die Füllkörper 77 zu halten und andererseits eine ausreichend große Öffnung, so daß das Wasser durch die Füllkörpersäule hindurchfließen kann. Die Flansche 58, 59, 64, 65 und die Platte 60 bzw. die Ringplatte 75 haben übereinstimmende, in axialer Richtung der Füllkörpersäule 48 verlaufende Bohrungen, durch die Schrauben hindurchgesteckt werden können, so daß die Einzelteile fest miteinander verbunden werden können.

Der Innendurchmesser des Durchmischungsteils 55 beträgt vorzugsweise zwischen etwa 5 und etwa 7 cm, insbesondere etwa 5 cm. Die Höhe des Kegels 78 entspricht etwa dem Innendurchmesser der Füllkörpersäule 48 und damit dem Durchmesser des Kegels an seiner Basis.

Die Höhe des von den Füllkörpern 77 belegten Teils des Durchmischungsteils 55 beträgt etwa zwischen 40 und 60 cm, insbesondere etwa 45 cm.

Als Füllkörper kommen insbesondere Glaskugeln mit einem Durchmesser von etwa 7 bis 8 mm in Frage.

An dem Auslaß 51 ist über einen insbesondere flexiblen Schlauch das Auswertegerät angeschlossen, das in einem Gehäuse 81 untergebracht ist. Das Gehäuse 81 ist nur angedeutet. Es enthält insbesondere alle für den Betrieb der Vorrichtung und die Auswertung der Ergebnisse notwendigen Einzelteile. Schematisch dargestellt sind die von dem Gasstrom durchströmte Küvette 18 mit der Lichtquelle 11 und dem Sensor 14. An dem Sensor 14 ist über eine im einzelnen nicht dargestellte Auswerteschaltung das Meßinstrument 34 angeschlossen. Das Gehäuse 81 enthält weiterhin die Pumpe 52, deren Ausgang zur Atmosphäre führt.

Vereinfacht dargestellt wird die Vorrichtung so betrieben, daß beim Lufteinlaß 50 im Sumpf 56 atmosphärische Luft in den unteren Teil gelangt. Die Pumpe 52 saugt diese Luft durch den von dem Wasser durchströmten Durchmischungsteil 55 durch den mit den Füllkörpern 77 belegten Raum nach oben, wobei die Luft ausreichend in Kontakt mit dem herabströmenden Wasser gelangt. Die Luft gelangt dann aus dem Trichter 63 über die Bohrung 71 und den Auslaß 51 in das Auswertegerät, das in dem Gehäuse 81 enthalten ist.

Die Erfindung bevorzugt Glaskugeln als Füllkörper 77, soll jedoch nicht auf die Verwendung von Kugeln oder auf die Verwendung von Füllkörpern aus Glas beschränkt sein.

Die Fig. 8 zeigt stark schematisch eine Möglichkeit, wie man eine Vergleichsmessung durchführen kann. Das Medium mit dem zu bestimmenden Gas strömt durch die Leitung 82 in die Meßküvette 83. Aus der Meßküvette 83 führt eine Leitung 84 zu einer Reaktionskammer 85 und von dort zu der Bezugsküvette 86, stromab von der eine Saugpumpe 87 angeordnet ist.

Die Reaktionskammer 85 enthält einen Einlaß 88 für ein Reaktionsgas, das aus einer Druckflasche 89 entnommen wird. Zwischen der Druckflasche 89 und dem Einlaß 88 ist ein Manometer 90 angeordnet, wobei selbstverständlich noch ein Druckreduzierventil vorhanden sein kann. Zwischen dem Einlaß 88 und der Reaktionskammer 85 ist in dem die Reaktionskammer 85 enthaltenden Gehäuse 91 eine Membran 92 angeordnet. Diese Membran 92 trennt also das aus der Druckflasche 89 in das Gehäuse 91 eintretende Reaktionsgas von der eigentlichen Reaktionskammer 85. Aufgrund des Druckunterschiedes diffundiert das Reaktionsgas durch die Membran 92 hindurch, wobei eine sehr niedrige Strömungsgeschwindigkeit des Gases erreicht wird. Dieses Reaktionsgas reagiert nun mit dem Gas, dessen Konzentration zu messen ist, so daß das aus der Reaktionskammer 85 in die Referenzküvette 86 einströmende Medium das Gas, dessen Konzentration zu messen ist, nicht mehr enthält. Gleichzeitig ist aber auch sichergestellt, daß in die Atmosphäre kein Meßgas austritt. Dies ist besonders wichtig in den Fällen, in denen das zu messende Gas umweltschädlich ist.

Bei der Messung von Ozon, wofür sich die Erfindung insbesondere eignet, wird als Reaktionsgas NO verwendet.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Mediums, in dem die Konzentration gemessen werden soll, beträgt beispielsweise 30 l pro Stunde. Die Einstromgeschwindigkeit des Reaktionsgases beträgt dann beispielsweise 0,1 ml pro Stunde. Derartige Strömungsgeschwindigkeiten lassen sich mit der Membran 92 mit geringem Aufwand erreichen.

1. Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Gasen, insbesondere von Ozon, in einem Medium, bei dem mit Hilfe eines Photometers die Strahlungsabsorption des Gases gemessen und mit einer Referenzabsorption verglichen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zu untersuchende Medium und das zur Referenzmessung dienende Medium in je eine Küvette (17, 26) geleitet und die beiden Küvetten (17, 26) abwechselnd in den Strahlengang des Photometers gebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu messende Gas aus dem zu untersuchenden Medium nach Verlassen der Meßküvette (83) durch eine chemische Reaktion entfernt und das Medium als Referenzmedium verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein zur Reaktion dienendes Gas über eine Membran (92) zugeleitet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß Ozon durch eine Reaktion mit NO entfernt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Küvetten (17, 26) ortsfest gehalten und die Strahlungsquelle (38) bewegt, insbesondere gedreht wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Küvetten (17, 26) quer zur Strahlungsrichtung bewegt werden.
7. Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von Gasen, insbesondere von Ozon, mit einer Strahlungsquelle (11, 38), mindestens einem Photoempfänger (14) sowie mindestens einer in den Strahlengang bringbaren Küvette (17, 26), dadurch gekennzeichnet, daß eine das Medium mit dem zu bestimmenden Gas enthaltende Meßküvette (17) und eine ein Referenzmedium enthaltende, optisch identisch ausgebildete Referenzküvette (26) abwechselnd in den Strahlengang bringbar sind.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas die Meßküvette (17, 83) kontinuierlich durchströmt.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß stromab der Meßküvette (83) eine Reaktionskammer (85) angeordnet ist, die über eine Leitung (84) mit der Meßküvette (83) und der Referenzküvette (86) verbunden ist, wobei die Reaktionskammer (85) einen Einlaß (88) für ein mit dem zu messenden Gas reagierendes Gas aufweist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Einlaß (88) durch eine Membran (92) von der Reaktionskammer (85) getrennt ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß stromab der Reaktionskammer (85) eine Saugpumpe (87) angeordnet ist.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein mechanischer Antrieb die beiden Küvetten (17, 26) abwechselnd in den Strahlengang der feststehenden Strahlungsquelle (11) bewegt.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein mechanischer Antrieb den Photoempfänger (14) und die Strahlungsquelle (11) quer zu den feststehenden Küvetten (17, 26) bewegt.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11,

- dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungsquelle (38) rotierend angetrieben ist, wobei während der Rotation die Abstrahlrichtung abwechselnd in Übereinstimmung mit der Meßküvette (17) und der Referenzküvette (26) gelangt.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine Positioniereinrichtung (36) zur Steuerung einer dem Photoempfänger (14) zugeordneten Auswerteschaltung (33) vorhanden ist.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein mechanisch angetriebener Schieber (22) die beiden Küvetten (17, 26) oder die Strahlungsquelle (11) und den Photoempfänger (14) verschiebt.
17. Füllkörpersäule, insbesondere zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und in einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 16, mit einem oberen Vorratsbehälter (54), einem über einen Auslauf aus dem Vorratsbehälter (54) mit diesem verbundenen Durchmischungsteil (55), der die Füllkörper (77) und den Luftauslaß (51) aufnimmt, sowie einem unteren Teil (56) mit einem Einlaß für Luft (50) und einem Auslaß (49) für die Flüssigkeit, wobei der Durchmischungsteil (55) über eine Druckausgleichsleitung (57) mit dem Vorratsbehälter (54) verbunden ist.
18. Füllkörpersäule nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß oberhalb des den Durchmischungsteil (55) mit dem unteren Teil (86) verbindenden Stützbodens ein Hubboden angeordnet ist, auf dem die Füllkörper (77) aufliegen.
19. Füllkörpersäule nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Mündung der Druckausgleichsleitung (57) in den Durchmischungsteil (55) oberhalb der Füllkörper und in dem Vorratsbehälter (54) oberhalb des maximalen Flüssigkeitsstandes angeordnet ist.
20. Füllkörpersäule nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmischungsteil (55) einen Innendurchmesser von etwa 5 cm und eine Höhe von etwa 50 cm aufweist und die Höhe der Füllkörper (77) etwa 45 cm beträgt.
21. Füllkörpersäule nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllkörper (77) auf einem kegelförmigen Stützkörper (76) aus Drahtgeflecht aufliegen, dessen Maschenweite vorzugsweise 5 mm beträgt.
22. Füllkörpersäule nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllkörper (77) Kugeln aus bleihaltigem Glas sind, deren Oberflächen vorzugsweise poliert sind.

---

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

---

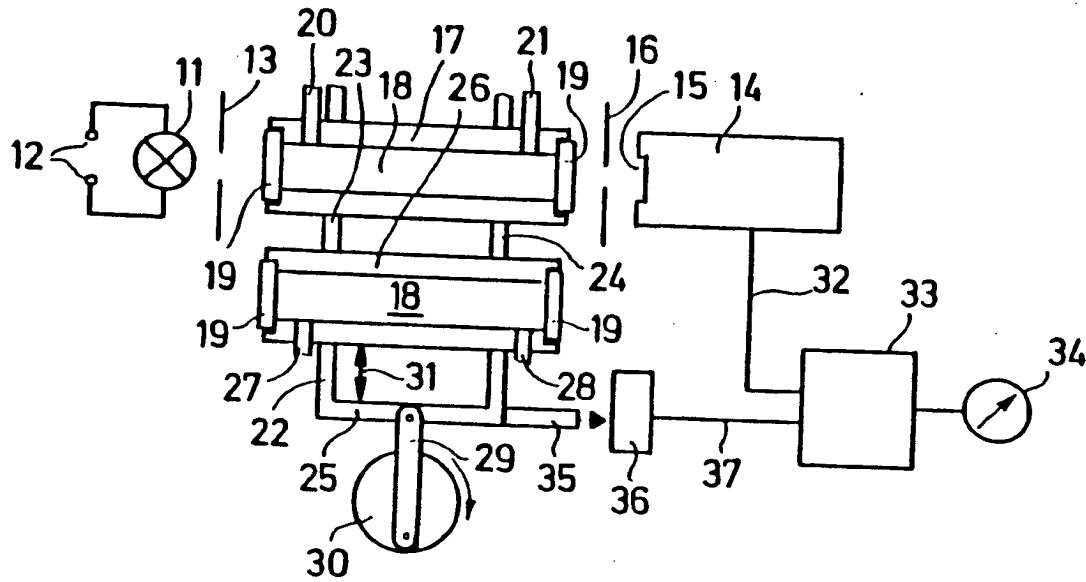


FIG. 1

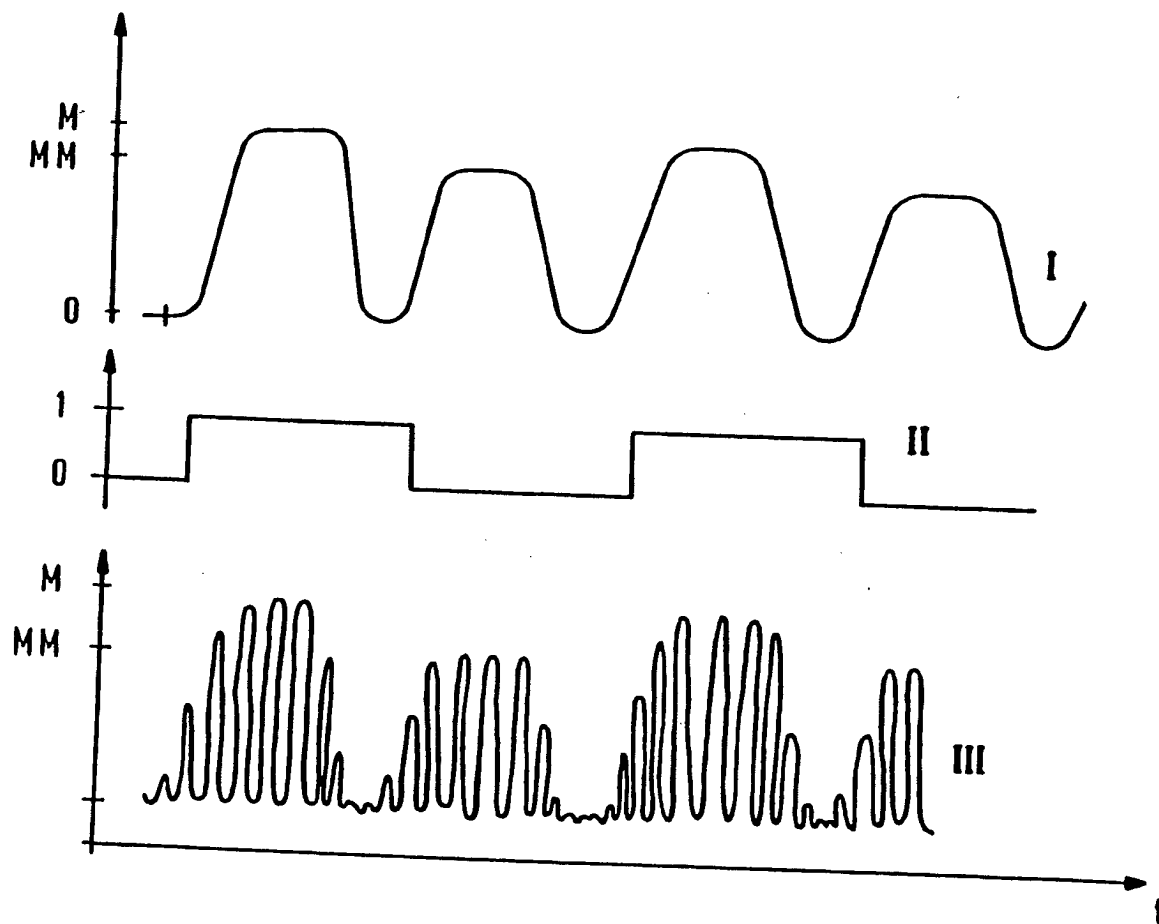
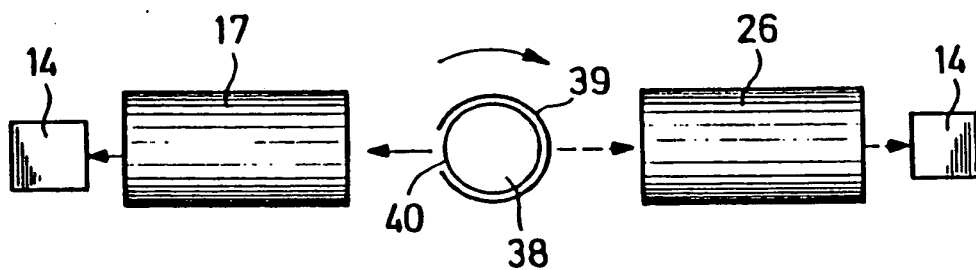
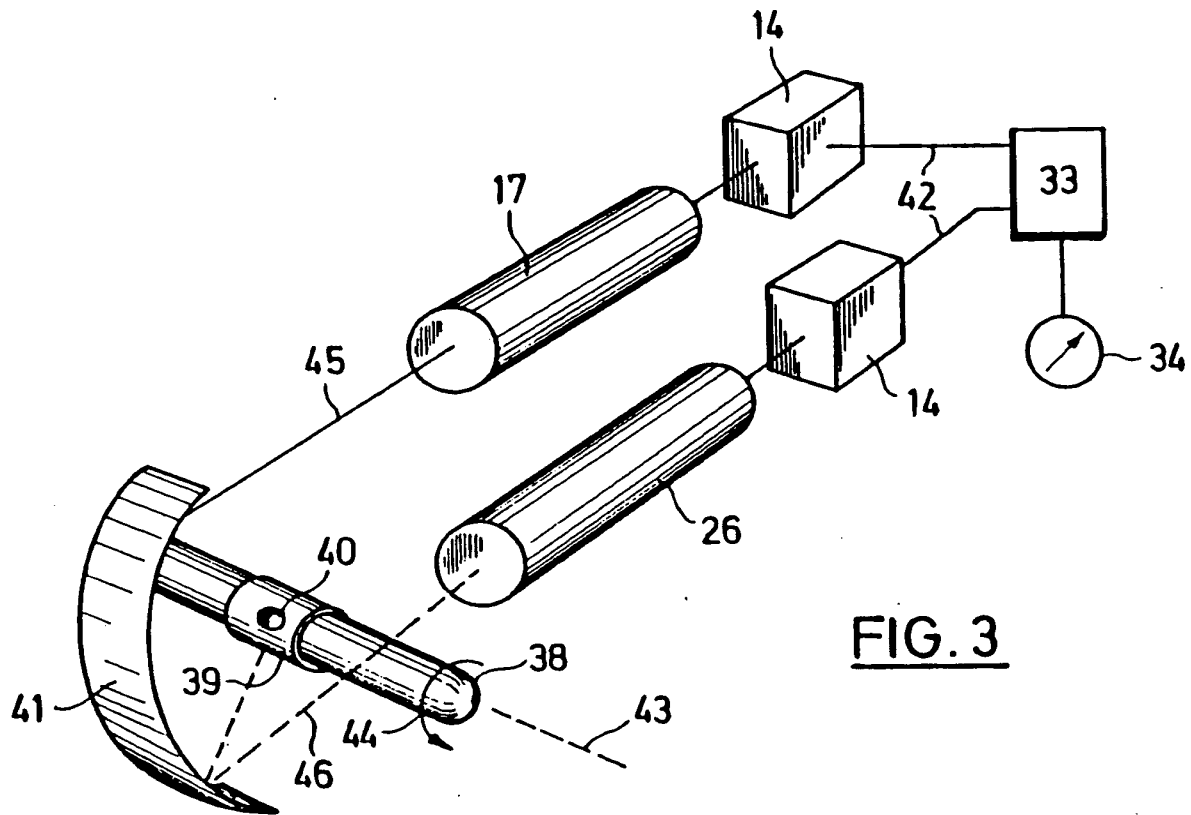


FIG. 2





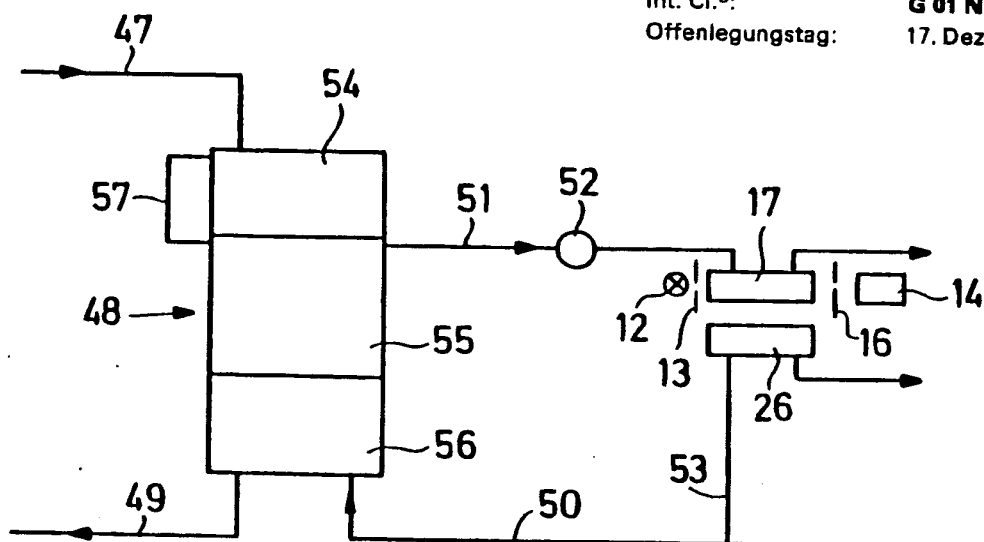


FIG. 5

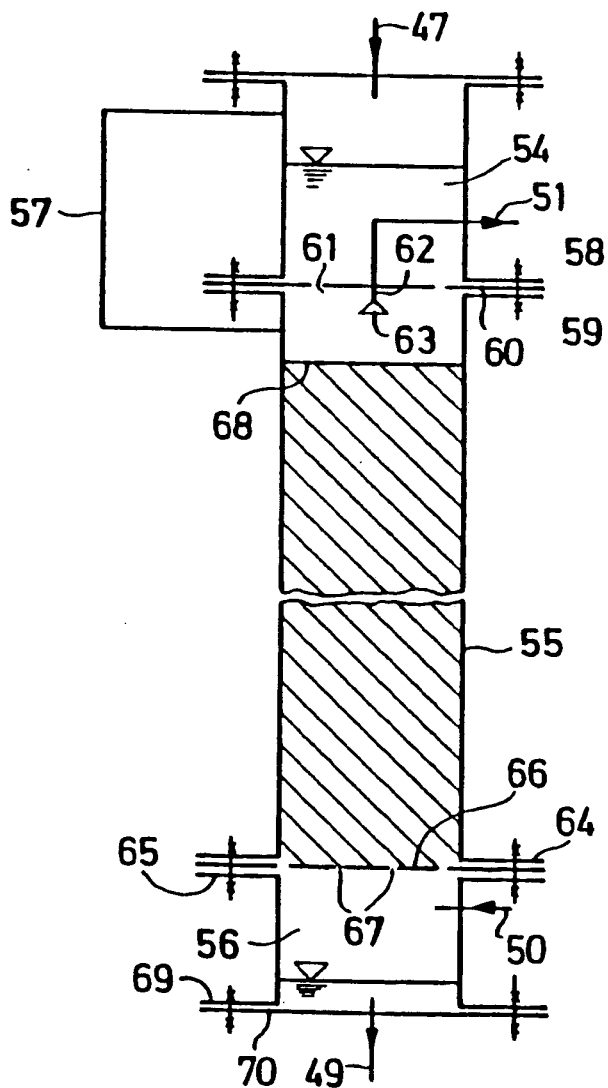
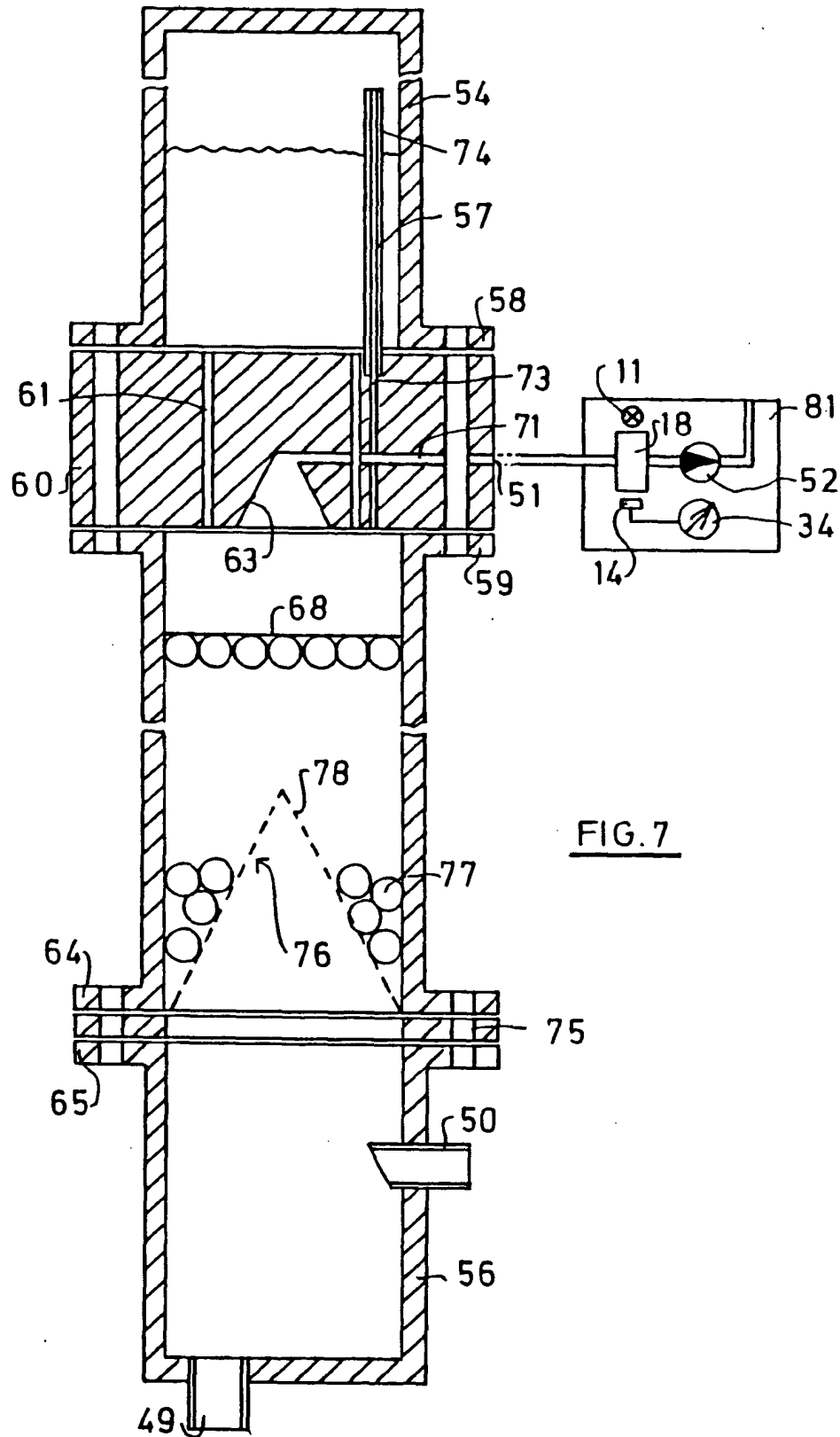


FIG. 6



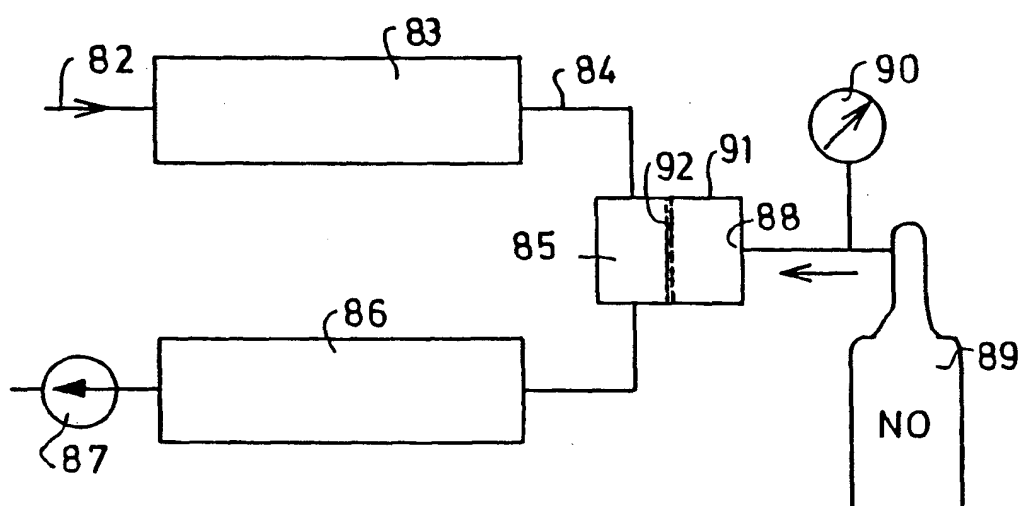


FIG. 8